

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-229648
(P2003-229648A)

(43)公開日 平成15年8月15日(2003.8.15)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)	
H 0 5 K 1/03	6 3 0	H 0 5 K 1/03	6 3 0 G	4 E 3 5 1
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	J	4 F 1 0 0
			S	5 E 3 4 6
H 0 5 K 1/09		H 0 5 K 1/09	A	
3/46		3/46	T	
		審査請求 未請求 請求項の数 5	O L	(全 5 頁)

(21)出願番号 特願2002-26439(P2002-26439)

(22)出願日 平成14年2月4日(2002.2.4)

(71)出願人 000232014

日本電解株式会社
茨城県下館市下江連1226番地

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 川崎 利雄

茨城県下館市下江連1226番地 日本電解株
式会社下館工場内

(72)発明者 山田 雅彦

茨城県下館市下江連1226番地 日本電解株
式会社下館工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プリント配線板用銅箔とその製造方法

(57)【要約】

【課題】本発明は、回路配線の微細化及び基材の高機能化に対応するため、表面粗さを上げることなく、引きはがし強さに優れたプリント配線板用銅箔とその製造方法を提供する。

【解決手段】防錆処理層と、カップリング剤処理層と、重量平均分子量が70,000以上のエポキシ樹脂重合体からなる接着性付与層とを有することを特徴とするプリント配線板用銅箔であり、接着性付与層の厚さが、重量換算厚さで0.5～5g/m²であることを特徴とするプリント配線板用銅箔である。カップリング剤としては、エポキシシラン系カップリング剤を用いることにより、引きはがし強さに優れたプリント配線板用銅箔が得られる。銅箔に接着性付与層を形成してプリント配線板用銅箔を製造する工程において、エポキシ樹脂重合体を1～10%含有する溶液を銅箔に塗工することを特徴とするプリント配線板用銅箔の製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量が70,000以上のエポキシ樹脂重合体からなる接着性付与層を有することを特徴とするプリント配線板用銅箔。

【請求項2】 防錆処理層と、カップリング剤処理層と、重量平均分子量が70,000以上のエポキシ樹脂重合体からなる接着性付与層とを有することを特徴とする請求項1のプリント配線板用銅箔。

【請求項3】 接着性付与層の厚さが、重量換算厚さで0.5～5g/m²であることを特徴とする請求項1ないし請求項2のプリント配線板用銅箔。

【請求項4】 カップリング剤がエポキシシランであることを特徴とする請求項1ないし請求項3のプリント配線板用銅箔。

【請求項5】 銅箔に重量平均分子量が70,000以上のエポキシ樹脂重合体からなる接着性付与層を形成してプリント配線板用銅箔を製造する工程において、エポキシ樹脂重合体を1～10%含有する溶液を銅箔に塗工することを特徴とする請求項1ないし請求項4のプリント配線板用銅箔の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プリント配線板用銅箔とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電子機器に用いられるプリント配線板は、銅張積層板に対してエッチング加工を行うことで銅箔の不要部分を除去し、回路配線を形成している。銅張積層板は、ガラス繊維布にエポキシ樹脂を含浸させた基材と、銅箔とを、積層成型して製造される。また、無機フィラーを含有するエポキシ樹脂フィルムを銅箔上に形成した樹脂付銅箔を用いることも行われている。樹脂付銅箔に用いられるエポキシ樹脂フィルムの厚さは、回路配線層間の絶縁を確保するために通常100μm程度である。プリント配線板は製造工程において過酷な処理条件にさらされ、また、長期に使用されるため、高度な信頼性が要求され、銅箔と基材間の高い引きはがし強さが特に要求される。このため、銅箔と基材間の引きはがし強さを物理的に向上させることを目的として、酸性銅メッキ浴等による粗化処理が銅箔に対して行われている。また、引きはがし強さを化学的に向上させることを目的として、シランカップリング剤によるカップリング剤処理を行なうことが、特開昭57-87324号公報に記載されている。また、特開平8-193188号公報には、粗化処理を行わない銅箔上に、ゴム変成エポキシ樹脂組成物からなる接着剤層を形成した、接着剤付銅箔が記載されている。この接着剤層の厚さは、特に規定されていないが、実施例からみて30μm程度である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】プリント配線板は、電

子技術の高度化に伴って急速な技術的進歩を遂げており、プリント配線板を構成する銅箔に要求される性能も厳しさを増している。特に電子機器の小型化・高性能化の進展に伴う回路配線の高密度化とデータ転送の高速化に対応するため、表面粗さの小さい銅箔が望まれている。表面粗さの小さい銅箔を用いることでエッチング加工性が向上して微細な回路配線の形成が容易になり、高密度な回路配線を実現することができるとともに、信号波形の乱れの原因となる回路配線表面の凹凸が減少することでデータ転送の高速化を実現できるが、基材との物理的な相互作用が減少して回路配線の引きはがし強さが低下する。また、基材の高耐熱性、高弾性率、低熱膨張率化等の高機能化に対応して、基材中の無機フィラーが増加する傾向にある。このため、基材中の樹脂分が減少した結果、塑性変形による応力緩和などが小さくなり、引きはがし強さが低下する傾向にある。引きはがし強さを高くするために樹脂を変性させると、基材の特性が損なわれる恐れがある。

【0004】本発明は、回路配線の微細化及び基材の高機能化に対応するため、表面粗さを上げることなく、引きはがし強さに優れるプリント配線板用銅箔とその製造方法を提供するものである。

【0005】

【発明が解決しようとする手段】本発明者らは鋭意検討の結果、重量平均分子量が70,000以上のエポキシ樹脂重合体からなる接着性付与層を設けることにより、表面粗さの小さい平滑な銅箔を用いても実用上十分な引きはがし強さが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、重量平均分子量が70,000以上のエポキシ樹脂重合体からなる接着性付与層を有することを特徴とするプリント配線板用銅箔である。さらに、本発明は、防錆処理層と、カップリング剤処理層と、重量平均分子量が70,000以上のエポキシ樹脂重合体からなる接着性付与層とを有することを特徴とするプリント配線板用銅箔であり、重量平均分子量が70,000以上のエポキシ樹脂重合体からなる接着性付与層の厚さが、重量換算厚さで0.5～5g/m²であることを特徴とするプリント配線板用銅箔である。カップリング剤としては、エポキシシラン系カップリング剤を用いることにより、引きはがし強さに優れたプリント配線板用銅箔が得られる。

【0006】さらに本発明は、重量平均分子量が70,000以上のエポキシ樹脂重合体からなる接着性付与層を形成してプリント配線板用銅箔を製造する工程において、エポキシ樹脂重合体を1～10%含有する溶液を銅箔に塗工することを特徴とするプリント配線板用銅箔の製造方法である。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明のプリント配線板用銅箔に用いる銅箔の種類は、電解銅箔、圧延銅箔のいずれでも

よく、厚さについては3〜70 μm が好適であり、特に好ましくは3〜18 μm がさらに好適である。銅箔が70 μm よりも厚いとエッチング加工が困難となり、3 μm よりも薄いと取扱いが困難となる。電解銅箔には光沢面と非光沢面の2種類の表面があり、各々表面形状と表面粗さが異なるが、本発明においては接着性付与層をどちらの表面上に設けてもよい。表面粗さは、10点平均粗さで0.5〜10 μm が好適であり、特に好ましくは0.5〜3 μm がさらに好適である。表面粗さが0.5 μm よりも小さいと、銅箔自体の製造が困難になる。一方、3 μm よりも大きいと、基材樹脂に埋没した部分が増加してエッチング加工が困難となる。さらに、表面粗さが大きいと高周波信号の波形に乱れが生じやすくなるので、高周波回路に用いる場合には、表面粗さが上記の範囲内で小さいことが好ましい。表面粗さが上記の範囲であれば、粗化処理が行われていない銅箔も使用することができる。粗化処理が行われていない銅箔を用いた銅張積層板は、基材樹脂に埋没した粗化粒子が存在しないため、特にエッチング加工性に優れる。

【0008】また、本発明において、銅箔の被接着面には、防錆処理層、カップリング剤処理層を設ける必要がある。防錆処理層としてはクロメート処理層のほか、亜鉛を含有する亜鉛-クロメート処理層、亜鉛とアルミニウムとからなる複合処理層等があり、これらの防錆処理層は酸素や水分を遮断して、銅ないし上記の金属処理層及び合金処理層の経時劣化を防止する。防錆処理層は、対応する金属イオンまたはその錯イオンを含有する処理浴中で浸漬または電解処理を行なうことにより形成することができる。シランカップリング剤処理層は、各種のカップリング剤の水溶液、水分散液、溶液等を防錆処理層上に塗工、噴霧等の各種の方法により形成することができる。カップリング剤としては、各種のシランカップリング剤を単独あるいは混合して用いることができ、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 β -(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等を用いることができる。さらには、上記したシランカップリング剤1種以上を混合して使用する。特に好ましくはエポキシシランがさらに好適である。また、必要であれば上記のシランカップリン

グ剤とテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシランあるいは水ガラス、ケイ酸リチウム、ケイ酸カリウム等のポリケイ酸塩と混合して使用してもよい。カップリング剤処理層を形成することにより、回路配線の引きはがし強さ並びに耐湿性が向上する。また、プリント配線板としての要求特性に応じて防錆処理層の下に金属処理層または合金処理層を形成してもよい。この金属処理層または合金処理層として用いる金属としては、亜鉛、ニッケル、コバルト、モリブデン、インジウム、鉄等があり、必要に応じて単独または合金として用いられ、金属処理層または合金処理層には、これらの金属の一部が酸化物または水酸化物として存在してもよい。

【0009】接着性付与層の形成に用いるエポキシ樹脂重合体としては、特開平4-120124号公報、特開平4-120125号公報、特開平5-93041号公報、並びに特開平5-93042号公報に記載のビスフェノールAジグリシジルエーテル等の二官能性エポキシ樹脂、ビスフェノールA等の二官能フェノール類及びメラミン、イソシアヌル酸等のトリアジン環若しくはイソシアヌル環を有する化合物との反応によりできるエポキシを用いることができる。このエポキシ樹脂重合体は、フィルム形成性や機械強度に優れることから、溶解度の許容する範囲で高分子量であることが好ましく、重量平均分子量で70,000以上、より好ましくは100,000以上である。上記のエポキシ樹脂重合体を溶剤に溶解し、濃度が1〜10%のワニスとして用いる。溶剤としては、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド化合物類、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素類、アリルグリシジルエーテル、スチレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル等のエポキシ化合物類、アミド化合物類とベンゼン、ヘキサン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等のアルコール類、アセトン、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-ペンタノン等のケトン類、あるいは、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類との混合溶剤を用いる。

【0010】上記のエポキシ樹脂重合体は熱軟化性であり、熱硬化性を付与する硬化剤を配合したエポキシ樹脂重合体ワニスとして銅箔上に各種の方法で塗工し、乾燥することにより、接着性付与層を形成する。硬化剤としては各種のブロックイソシアネート類等、エポキシ重合体の水酸基と反応して架橋三次元化するものを用いることができる。また、低分子量のエポキシ樹脂とジシアンジアミド等の硬化剤を添加し、エポキシ樹脂硬化物とともに一体化させてもよい。さらには、各種の熱硬化性樹脂の硬化システムを適用することができる。また、本発明のエポキシ樹脂重合体ワニスは難燃剤、レベリング

剤、酸化防止剤などの各種添加剤を添加することができ、乾燥後の樹脂組成物層の塗工量は、重量換算厚さで0.5～5g/m²である。0.5g/m²未満では引きはがし強さが低く、5g/m²より厚いと耐湿性が低下する。接着性付与層は、銅箔の被接着面を完全に被覆している必要はなく、粗面側であれば凸部の頂点が被覆されていなくてもよい。

【0011】接着性付与層を銅箔の被接着面に設ける方法としては、上記のエポキシ樹脂重合体ワニスを公知の塗工方式、例えば、転写方式（ローラ、ホイール、ダウバー）、触圧方式（ボールポイント）、噴射方式、自重滴下方式等を用いることができる。これらの中では、噴射方式あるいは自重滴下方式によって実施することが量産性、経済性の点で実用上望ましい。エポキシ樹脂重合体ワニスを塗工した後、加熱乾燥することにより、接着性付与層を半硬化状態とする。完全に硬化した状態ではガラス布エポキシ樹脂基材等の積層基材との積層成型に際して、接着性付与層と基材樹脂との一体化が十分ではなく、信頼性が低下する。一方、硬化が不十分な状態では、塗工品をロール状で保管した場合に接着性付与層が銅箔の他方の面を汚染する。乾燥温度は45～300℃、好ましくは70～200℃、乾燥時間は10秒～60分、好ましくは1～30分である。

【0012】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0013】（実施例1）重量平均分子量が127,000のビスフェノールA系エポキシ樹脂重合体を含有する溶液（固形分30%、溶剤：ジメチルアセトアミド）100重量部に、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量：198）15重量部、フェノールノボラック（水酸基当量：106）7重量部、2-エチル-4-メチルイミダゾール1重量部を加え、ジメチルアセトアミド1878重量部を加えて攪拌し、エポキシ樹脂重合体ワニスを調製した。このエポキシ樹脂重合体ワニスを、粗化処理層と、ニッケルとモリブデンとコバルトからなる合金処理層と、クロメート処理層と、シランカップリング剤処理層の形成された厚さ12μmの電解銅箔の非光沢面側（10点平均粗さ：Rz=5.5μm）にスプレー法により5秒間塗布し、直ちに温度70℃で30分間乾燥してプリント配線板用銅箔とした。接着性付与層の厚さは、重量換算厚さで4.7g/m²であった。プリント配線板用銅箔を、厚さ0.2mmのガラス布基材エポキシ樹脂プリプレグ（日立化成工業株式会社製、商品名GEA-67N及びGEA-679N）8枚に、樹脂面（即ち、被接着面）がプリプレグに面するように積層し、温度168℃、圧力0.3MPa、時間90分の条件下で加熱加圧処理して銅張積層板を作製した。この銅張積層板の特性を表に示した。なお、試験法

は下記に記載したとおりである。ただし、引きはがし強さ及び耐薬品性劣化率はFR-5グレードのプリプレグ（GEA-679N）を用いた銅張積層板における値であり、耐湿性劣化率はFR-4グレードのプリプレグ（GEA-67N）を用いた銅張積層板における値である。

（実施例2）表面粗さが10点平均粗さ=2.3で粗化処理層が形成されていないことを除いては、実施例1と同様にして評価を行なった。結果を合わせて表に示した。

【0014】（実施例3）表面粗さが10点平均粗さ=1.5で粗化処理層が形成されていないことを除いては、実施例1と同様にして評価を行なった。結果を合わせて表に示した。

【0015】（比較例1）カップリング剤処理層が形成されていないことを除いては、実施例1と同様にして評価を行なった。結果を合わせて表に示した。

【0016】（比較例2）接着性付与層が重量換算厚さで0.3g/m²であることを除いては、実施例1と同様にして評価を行なった。結果を合わせて表に示した。

【0017】（比較例3）接着性付与層が重量換算厚さで10g/m²であることを除いては、実施例1と同様にして評価を行なった。結果を合わせて表に示した。

【0018】（比較例4）接着性付与層を形成しないことを除いては、実施例1と同様にして評価を行なった。結果を合わせて表に示した。

【0019】（比較例5）接着性付与層を形成しないことを除いては、実施例2と同様にして評価を行なった。結果を合わせて表に示した。

【0020】（比較例6）接着性付与層を形成しないことを除いては、実施例3と同様にして評価を行なった。結果を合わせて表に示した。

【0021】

【表1】

項 目	接着性付与層 (g/m ²)	Rz (μm)	引きはがし強さ (kN/m)	耐薬品性 (%)	耐湿性 (%)
実施例1	4.7	5.5	1.33	0	0
実施例2	4.7	2.3	0.85	0	0
実施例3	4.7	1.5	0.5	0	0
比較例1	4.7	5.5	1	2	27
比較例2	0.3	5.5	1.12	3	38
比較例3	10	5.5	1.46	2	10
比較例4	無	5.5	1.22	3	11
比較例5	無	2.3	0.45	7	32
比較例6	無	1.5	0.28	7	32

引きはがし強さ試験（線幅1mm、JIS-C-6481に準拠）

（1）引きはがし強さ：常態の引きはがし強さ（A）を測定。

（2）耐薬品性：6mol/l塩酸に1時間浸漬後、引きはがし強さ（B）を測定した。

耐薬品性（%）= 1 - (A - B) / A × 100で示した。

（3）耐湿性：温度121℃、絶対圧力0.205MPa、湿度100%で3時間保持した

後の引きはがし強さ（C）を測定した。

耐湿性（%）= 1 - (A - C) / A × 100

【0022】

【発明の効果】本発明のプリント配線板用銅箔を用いることにより、銅箔と樹脂基材間の引きはがし強さを高く保持する高信頼性のプリント配線板を製造できる。

フロントページの続き

(72)発明者 熊倉 俊寿
茨城県下館市下大字小川1500番地 日立化
成工業株式会社下館事業所内

(72)発明者 小林 和仁
茨城県下館市下大字小川1500番地 日立化
成工業株式会社総合研究所内

F ターム(参考) 4E351 AA03 BB01 BB30 BB38 CC18
CC19 CC22 DD04 DD17 DD19
DD21 DD54 GG02
4F100 AB15 AB16 AB17A AB20
AB33A AK52C AK53C AK53D
AR00B AR00C BA04 BA07
CB01D EJ17 EJ42 EJ67C
EJ69 GB43 JA07D JB02B
YY00D
5E346 AA15 CC04 CC09 CC32 CC41
DD02 DD12 GG13 GG28 HH11

PAT-NO: JP02003229648A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2003229648 A
TITLE: COPPER FOIL FOR PRINTED
WIRING BOARD AND ITS
PRODUCING METHOD
PUBN-DATE: August 15, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KAWASAKI, TOSHIO	N/A
YAMADA, MASAHIKO	N/A
KUMAKURA, YOSHITOSHI	N/A
KOBAYASHI, KAZUHITO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NIPPON DENKAI KK	N/A
HITACHI CHEM CO LTD	N/A

APPL-NO: JP2002026439
APPL-DATE: February 4, 2002

INT-CL (IPC): H05K001/03 , B32B015/08 ,
H05K001/09 , H05K003/46

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a copper foil
for printed wiring board, and its producing

method, exhibiting excellent stripping strength without increasing the surface roughness in order to deal with fine patterning of circuit wiring and high function of a basic material.

SOLUTION: The copper foil for printed wiring board comprises a rust prevention processing layer, a coupling agent processing layer, and an adhesive property imparting layer of epoxy resin polymer having weight average molecular weight of 70,000 or above wherein the adhesive property imparting layer has a thickness of 0.5-5 g/m

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-229648

(43)Date of publication of application : 15.08.2003

(51)Int.Cl.

H05K 1/03
B32B 15/08
H05K 1/09
H05K 3/46

(21)Application number : 2002-026439

(71)Applicant : NIPPON DENKAI KK
HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 04.02.2002

(72)Inventor : KAWASAKI TOSHIO
YAMADA MASAHIKO
KUMAKURA YOSHITOSHI
KOBAYASHI KAZUHITO

(54) COPPER FOIL FOR PRINTED WIRING BOARD AND ITS PRODUCING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a copper foil for printed wiring board, and its producing method, exhibiting excellent stripping strength without increasing the surface roughness in order to deal with fine patterning of circuit wiring and high function of a basic material.

SOLUTION: The copper foil for printed wiring board comprises a rust prevention processing layer, a coupling agent processing layer, and an adhesive property imparting layer of epoxy resin polymer having weight average molecular weight of 70,000 or above wherein the adhesive property imparting layer has a thickness of 0.5-5 g/m² expressed in terms of weight. When an epoxy silane based coupling agent is employed, a copper foil for printed wiring board exhibiting excellent stripping strength is obtained. In the process for producing a copper foil for printed wiring board by forming an adhesive property imparting layer on a copper foil, the copper foil is coated with a solution containing epoxy resin polymer by 1-10%.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Copper foil for printed wired boards having an adhesive grant layer which weight average molecular weight becomes from 70,000 or more epoxy resin polymers.

[Claim 2]Copper foil for printed wired boards of claim 1 characterized by comprising the following.

A rust-prevention-treatment layer.

A coupling agent treating layer.

An adhesive grant layer which weight average molecular weight becomes from 70,000 or more epoxy resin polymers.

[Claim 3]Copper foil for printed wired boards of claim 1 thru/or claim 2, wherein adhesive grant layer thickness is $0.5 - 5 \text{ g/m}^2$ by weight conversion thickness.

[Claim 4]Copper foil for printed wired boards of claim 1 thru/or claim 3, wherein a coupling agent is epoxysilane.

[Claim 5]In a process of weight average molecular weight forming in copper foil an adhesive grant layer which consists of 70,000 or more epoxy resin polymers, and manufacturing copper foil for printed wired boards, A manufacturing method of copper foil for printed wired boards of claim 1 carrying out coating of the solution which contains an epoxy resin polymer 1 to 10% to copper foil thru/or claim 4.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to copper foil for printed wired boards, and its manufacturing method.

[0002]

[Description of the Prior Art]The printed wired board used for electronic equipment removes the garbage of copper foil by performing etching processing to copper clad laminate, and forms circuit wiring. Copper clad laminate carries out lamination molding of the substrate which impregnated glass tissue with the epoxy resin, and the copper foil, and is manufactured. Using copper foil with resin in which the epoxy resin film containing an inorganic filler was formed on copper foil is also performed. The thickness of the epoxy resin film used for copper foil with resin is usually about 100 micrometers, in order to secure the insulation between circuit wiring layers. Since a printed wired board is exposed to a severe processing condition in a manufacturing process and it is used for a long period of time, advanced reliability is required and especially the high peel strength between copper foil and a substrate is required. For this reason, roughening treatment by an acid coppering bath etc. is performed to copper foil for the purpose of raising the peel strength between copper foil and a substrate physically. Performing coupling agent processing by a silane coupling agent for the purpose of raising peel strength chemically is indicated to JP,57-87324,A. To JP,8-193188,A, copper foil with adhesives in which the adhesives layer which consists of a rubber conversion epoxy resin composition was formed on the copper foil which does not perform roughening treatment is indicated. Although this adhesives layer thickness in particular is not specified, it is about 30 micrometers, in view of an example.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The printed wired board has accomplished rapid technical progress with the advancement of electronic art, and its performance required of the copper foil which constitutes a printed wired board is also increasing severity. In order to correspond to the densification of circuit wiring and the improvement in the speed of data transfer accompanying progress of a miniaturization and highly-efficient-izing of electronic equipment especially, small copper foil of surface roughness is desired. While

etching processing nature improves by using small copper foil of surface roughness, and formation of detailed circuit wiring becomes easy and being able to realize high-density circuit wiring, improvement in the speed of data transfer is realizable because unevenness on the surface of circuit wiring constituting the cause of disorder of a signal wave form decreases, but. A physical interaction with a substrate decreases and the peel strength of circuit wiring falls. It is in the tendency which the inorganic filler in a substrate increases corresponding to advanced features of the high heat resistance of a substrate, the rate of high elasticity, rate [of low thermal expansion]-izing, etc. For this reason, as a result of the reduction of the pitch in a substrate, the stress relaxation by plastic deformation, etc. become small, and it is in the tendency for peel strength to fall. In order to make peel strength high, when resin is denatured, there is a possibility that the characteristic of a substrate may be spoiled.

[0004]This invention provides copper foil for printed wired boards which is excellent in peel strength, and its manufacturing method, without raising surface roughness, in order to correspond to the minuteness making of circuit wiring, and advanced features of a substrate.

[0005]

[The means which an invention tends to solve] Wholeheartedly, as a result of examination, when weight average molecular weight provides the adhesive grant layer which consists of 70,000 or more epoxy resin polymers, even if this invention persons use small smooth copper foil of surface roughness, they find out that practically sufficient peel strength is obtained, and came to complete this invention. That is, this invention is copper foil for printed wired boards, wherein weight average molecular weight has an adhesive grant layer which consists of 70,000 or more epoxy resin polymers. This invention is copper foil for printed wired boards having a rust-prevention-treatment layer, a coupling agent treating layer, and an adhesive grant layer which weight average molecular weight becomes from 70,000 or more epoxy resin polymers, The adhesive grant layer thickness which weight average molecular weight becomes from 70,000 or more epoxy resin polymers is copper foil for printed wired boards characterized by being $0.5 - 5 \text{ g/m}^2$ by weight conversion thickness. As a coupling agent, copper foil for printed wired boards excellent in peel strength is obtained by using an epoxysilane system coupling agent.

[0006]In the process of this invention forming the adhesive grant layer which weight average molecular weight becomes from 70,000 or more epoxy resin polymers, and furthermore manufacturing copper foil for printed wired boards, It is a manufacturing method of the copper foil for printed wired boards carrying out coating of the solution which contains an epoxy resin polymer 1 to 10% to copper foil.

[0007]

[Embodiment of the Invention]Any of electrolytic copper foil and rolled copper foil may be sufficient as it, about thickness, 3-70 micrometers is preferred for the kind of copper foil used for copper foil for printed wired boards of this invention, and 3-18 micrometers is still more preferred especially preferably for it. If copper foil is thicker than 70 micrometers, etching processing will become difficult, and handling will become difficult if thinner than 3 micrometers. Although there are two kinds of surfaces, a glossy surface and a non-glossy surface, in electrolytic copper foil and the shape of surface type differs from surface roughness respectively,

in this invention, an adhesive grant layer may be provided on which surface. 0.5-10 micrometers is preferred for surface roughness at the ten-point average of roughness height, and 0.5-3 micrometers is still more preferred especially preferably for it. If surface roughness is smaller than 0.5 micrometer, manufacture of copper foil itself will become difficult. On the other hand, if larger than 3 micrometers, the portion buried in base material resin will increase, and etching processing will become difficult. Since it will become easy to produce disorder in the waveform of a high frequency signal if surface roughness is large, when using for a high frequency circuit, it is preferred that surface roughness is small within the limits of the above. If surface roughness is the above-mentioned range, the copper foil to which roughening treatment is not performed can also be used. Since the roughening particles buried in base material resin do not exist, the **** laminate sheet using the copper foil to which roughening treatment is not performed is excellent in especially etching processing nature.

[0008]In this invention, it is necessary to provide a rust-prevention-treatment layer and a coupling agent treating layer in the adherend of copper foil. There are a zinc-chromate treatment layer which contains zinc besides a chromate treatment layer as a rust-prevention-treatment layer, a compound treating layer who consists of zinc and aluminum, etc., and these rust-prevention-treatment layers intercept oxygen and moisture, and prevent degradation of copper thru/or the above-mentioned metalization layer, and an alloy treating layer with the passage of time. A rust-prevention-treatment layer can be formed by performing immersion or electrolytic treatment in the treatment bath containing a corresponding metal ion or its complex ion. The silane-coupling-agent-treatment layer can form the solution of various kinds of coupling agents, a water dispersion, a solution, etc. by various kinds of methods, such as coating and spraying, on a rust-prevention-treatment layer. as a coupling agent -- various kinds of silane coupling agents, or it being able to mix and use and, Vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, vinyltris (beta-methoxyethoxy) Silang, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, Gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, gamma-glycidoxypropylmethyldietoxysilane, gamma-glycidoxy propyltriethoxysilane, gamma-methacryloxypropylmethyldimethoxysilane, Gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, N-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-phenyl-gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-chloropropyltrimethoxysilane, gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, gamma-mercaptpropylmethyl dimethoxysilane, etc. can be used. One or more sorts of above-mentioned silane coupling agents are mixed and used. Epoxysilane is still more preferred especially preferably. If required, an above-mentioned silane coupling agent and tetramethoxy silane, It may be used mixing with poly-silicic-acid salts, such as tetra alkoxysilane, such as a tetraethoxysilane, tetra propoxysilane, and tetra butoxysilane, or water glass, a lithium silicate, and a potassium silicate. By forming a coupling processing agent layer, the peel strength of circuit wiring and moisture resistance improve. According to the demand characteristics as a printed wired board, a metalization layer or an alloy treating layer may be formed under a rust-prevention-treatment layer. As metal used as this metalization layer or an alloy treating layer, There are zinc, nickel, cobalt, molybdenum, indium, iron, etc., if needed, or it is used as an alloy and some of these metal may exist in a metalization layer or an alloy treating layer as an oxide or hydroxide.

[0009]As an epoxy resin polymer used for formation of an adhesive grant layer, JP,4-120124,A, JP,4-120125,A, JP,5-93041,A, And bifunctional epoxy resins, such as bisphenol A diglycidyl ether given in JP,5-93042,A, The epoxy made by a reaction with the compound which has a triazine ring or isocyanuric rings, such as 2 organic-functions phenols, such as bisphenol A, and melamine, and isocyanuric acid, can be used. Since this epoxy resin polymer is excellent in film formation nature or mechanical strength, it is preferred that it is the amount of polymers in the range which solubility permits, and it is 100,000 or more more preferably 70,000 or more in weight average molecular weight. The above-mentioned epoxy resin polymer is dissolved in a solvent, and it uses as a varnish whose concentration is 1 to 10%. As a solvent, a formamide, dimethylformamide, dimethylacetamide, Halogenated hydrocarbon, such as amide compounds, such as N-methyl pyrrolidone, chloroform, and a methylene chloride. Epoxy compounds, such as allyl glycidyl ether, styrene oxide, and phenyl glycidyl ether. Amide compounds and hydrocarbon, such as benzene, hexane, toluene, and xylene. A partially aromatic solvent with ester species, such as ketone, such as alcohols, such as methanol, ethanol, 1 1 propanol, and 2 1 propanol, acetone, 2-butanone, 2-pentanone, and 3-pentanone, or methyl formate, methyl acetate, and ethyl acetate, is used.

[0010]The above-mentioned epoxy resin polymers are heat softening properties, and form an adhesive grant layer by carrying out coating and drying by various kinds of methods on copper foil, as an epoxy resin polymer varnish which blended the hardening agent which gives thermosetting. As a hardening agent, what various kinds of block isocyanates react to the hydroxyl group of an epoxy polymer, and is formed into bridge construction three dimensions can be used. Hardening agents, such as an epoxy resin of low molecular weight and dicyandiamide, may be added, and it may be made to unify with an epoxy resin hardened material. The curing system of various kinds of thermosetting resin is applicable. The epoxy resin polymer varnish of this invention can add various additive agents, such as fire retardant, a leveling agent, and an antioxidant, and the coating amount of the resin composition layer after desiccation is $0.5 - 5 \text{ g/m}^2$ by weight conversion thickness. By less than 0.5 g/m^2 , if peel strength is low and thicker than 5 g/[m]^2 , moisture resistance will fall. The adhesive grant layer does not need to cover the adherend of copper foil thoroughly, and the peak of heights does not need to be covered if it is a split-face side.

[0011]As a method of providing an adhesive grant layer in the adherend of copper foil, the above-mentioned epoxy resin polymer varnish can be used for a publicly known coating method (a roller, a wheel, a Dow bar), for example, a transfer method, a contact pressure method (ball point), an injection method, a prudence dropping method, etc. In these, it is desirable practically to carry out with an injection method or a prudence dropping method in respect of mass production nature and economical efficiency. After carrying out coating of the epoxy resin polymer varnish, an adhesive grant layer is made into a semi hardened state by carrying out stoving. On the occasion of lamination molding with lamination substrates, such as a woven glass fabric epoxy resin substrate, the state where it hardened thoroughly is not enough as the unification with an adhesive grant layer and base material resin, and reliability falls in it. On the other hand, when a coating article is kept with rolled form, an adhesive grant layer pollutes the field of another side of copper foil with a state with insufficient hardening. Drying temperature is 70-200 **, and 45-300 ** of drying time is 1 to 30

minutes preferably for 10 seconds - 60 minutes.

[0012]

[Example] Hereafter, although this invention is explained in detail based on an example, this invention is not limited to this.

[0013] (Example 1) The solution in which weight average molecular weight contains the bisphenol A system epoxy resin polymer of 127,000 (30% of solid content) Solvent : To dimethylacetamide 100 weight section, cresol-novolac-type-epoxy-resin (weight per epoxy equivalent: 198) 15 weight section, Phenol novolac (hydroxyl equivalent: 106) 7 weight section and 2-ethyl-4-methylimidazole 1 weight section were added, dimethylacetoamide 1878 weight section was added and stirred, and the epoxy resin polymer varnish was prepared. The alloy treating layer who consists this epoxy resin polymer varnish of a roughening treatment layer, nickel and molybdenum, and cobalt, It applied to the 12-micrometer-thick non-glossy surface side (ten point average of roughness height: $R_z=5.5$ micrometer) of electrolytic copper foil in which the chromate treatment layer and the silane-coupling-agent-treatment layer were formed for 5 seconds with the spray method, it dried for 30 minutes at the temperature of 70 °C promptly, and was considered as copper foil for printed wired boards. Adhesive grant layer thickness was 4.7 g/m^2 by weight conversion thickness. copper foil for printed wired boards -- 0.2-mm-thick glass cloth base material epoxy resin prepreg (the Hitachi Chemical Co., Ltd. make.) To trade name GEA-67N and GEA-679N8 sheet, it laminated so that a resin surface (namely, adherend) might face prepreg, and heat pressing processing was carried out under the temperature of 168 °C, pressure 0.3MPa, and the conditions for time 90 minutes, and copper clad laminate was produced. The characteristic of this copper clad laminate was shown in the table. The examining method is as having indicated below. However, peel strength and a chemical-resistant degradation rate are the values in the copper clad laminate which used the prepreg (GEA-679N) of FR-5 grade, and a damp-proof degradation rate is a value in the copper clad laminate which used the prepreg (GEA-67N) of FR-4 grade.

(Example 2) Surface roughness evaluated by 10 point average-of-roughness-height =2.3 like Example 1 except for the roughening treatment layer not being formed. The result was doubled and it was shown in the table.

[0014] (Example 3) Surface roughness evaluated by 10 point average-of-roughness-height =1.5 like Example 1 except for the roughening treatment layer not being formed. The result was doubled and it was shown in the table.

[0015] (Comparative example 1) Except for the coupling agent treating layer not being formed, it evaluated like Example 1. The result was doubled and it was shown in the table.

[0016] (Comparative example 2) The adhesive grant layer evaluated by weight conversion thickness like Example 1 except for being 0.3 g/m^2 . The result was doubled and it was shown in the table.

[0017] (Comparative example 3) The adhesive grant layer evaluated by weight conversion thickness like Example 1 except for being 10 g/m^2 . The result was doubled and it was shown in the table.

[0018] (Comparative example 4) Except for not forming an adhesive grant layer, it evaluated like Example 1.

The result was doubled and it was shown in the table.

[0019](Comparative example 5) Except for not forming an adhesive grant layer, it evaluated like Example 2.

The result was doubled and it was shown in the table.

[0020](Comparative example 6) Except for not forming an adhesive grant layer, it evaluated like Example 3.

The result was doubled and it was shown in the table.

[0021]

[Table 1]

項 目	接着性 付与層 (g/m ²)	Rz (μm)	引きはが し強さ (kN/m)	耐薬品性 (%)	耐湿性 (%)
実施例 1	4.7	5.5	1.33	0	0
実施例 2	4.7	2.3	0.85	0	0
実施例 3	4.7	1.5	0.6	0	0
比較例 1	4.7	5.5	1	2	27
比較例 2	0.3	5.5	1.12	3	38
比較例 3	10	5.5	1.46	2	10
比較例 4	無	5.5	1.22	3	11
比較例 5	無	2.3	0.45	7	32
比較例 6	無	1.5	0.28	7	32

引きはがし強さ試験（線幅 1mm、JIS-C-6481に準拠）
（1）引きはがし強さ：常態の引きはがし強さ（A）を測定。
（2）耐薬品性：6mol/l 塩酸に 1 時間浸漬後、引きはがし強さ（B）を測定した。
耐薬品性（%）＝ {（A－B）／A} × 100 で示した
（3）耐湿性：温度 121℃、絶対圧力 0.205MPa、湿度 100% で 3 時間保持した
後の引きはがし強さ（C）を測定した。
耐湿性（%）＝ {（A－C）／A} × 100

[0022]

[Effect of the Invention]By using copper foil for printed wired boards of this invention, the printed wired board of the high-reliability which holds highly the peel strength between copper foil and a resin base material can be manufactured.

[Translation done.]